

## ZnO/CuO Nanopartiküllerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Aktivitesinin 2,6-Diklor Fenol Kullanılarak Belirlenmesi

*Synthesis, Characterization of ZnO/CuO Nanoparticles and Determination of Its Photocatalytic Activity Using 2,6-Dichlorophenol*

Ali İmran VAİZOĞULLAR\*

Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, 48700, Marmaris, Muğla

• Geliş tarihi / Received: 29.03.2017 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 26.12.2017 • Kabul tarihi / Accepted: 31.12.2017

### Öz

Bu çalışmada ekolojik yönden son derece toksik olan 2,6-diklorfenolün (2,6-DKF) farklı katalizörler kullanılarak bozunmasına ait çalışmalar yapılmıştır. SEM analizleri sentezlenen partiküllerin küreselliğe yakın bir morfolojide olduğunu göstermiştir. XRD analizleri kompozit halde iken ZnO ve CuO'nun karakteristik  $2\theta$  değerlerinden daha büyük açılara kaymaların olduğu göstermektedir. Kompozit ZnO/CuO partiküllerinin BET yüzey alanının ZnO ve CuO'dan daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Fotokatalitik çalışmalarda elde edilen bulgular kompozit ZnO/CuO partiküllerinin yalnız ZnO ve CuO'ya göre daha etkin olduğu, bu etkinliğin her iki katalizör kompozite halde iken aralarında oluşan sinerjistik etkiden ve yapısal özelliklerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Diklor fenol, Katalitik bozunma, Küresel ZnO, ZnO/CuO kompozit

### Abstract

*In this study, The studies on the degradation of 2,6-dichlorophenol (2,6-DKF), which is highly toxic to the ecological direction, were carried out using different catalysts. SEM analyzes showed that the synthesized particles were close to the spherical morphology. XRD analyzes show that the ZnO and CuO have smaller shifts in the characteristic  $2\theta$  values in ZnO/CuO composite structure. The BET surface area of composite ZnO/CuO particles was found to be higher than bare ZnO and CuO catalysts. The findings of the photocatalytic studies show that the composite particles are more effective than the pure ones because of the synergistic effect and the structural properties of the two catalysts in the composite structure.*

**Keywords:** Dichloro phenol, Catalytic degradation, Spherical ZnO, ZnO/CuO composite

\*Ali İmran VAİZOĞULLAR; aliimran@mu.edu.tr; Tel: (0252) 211 55 30; orcid.org/ 0000-0003-4369-405X

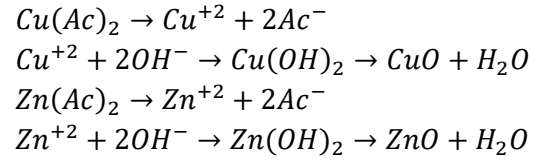
## 1. Giriş

Fenolik yapıdaki bileşikler son derece toksik bir yapıya sahiptir ve kararlı olmalarından dolayı bu bileşiklerin konsantrasyonlarını minimum düzeye düşürmek oldukça zordur (Seftel vd., 2014). Maalesef, tıbbi ve evsel atıklar fazla miktarlarda nehir sularında ve atık su arıtma tesislerinde ortaya çıkmaktadır. Bu tıbbi kirleticilerden birisi de kozmetik ve gıda endüstrisinde kullanımı olan parabenlerdir. Tolosana-Moranchel vd. (2017) bu kimyasalların meme kanserine yol açabileceğini rapor etmişlerdir. İnsanlar günümüzde geçmişe oranla çok daha fazla atık su oluşumuna neden olmaktadır. İnsansal aktiviteler ile sulara fazla miktarlarda bulunan boyalar, fenolik bileşenler gibi toksik kirleticiler insan ve çevre sağlığı açısından son derece zararlıdır ve bunların doğal olarak bozunmaları oldukça zordur. Kimyasal çöktürme, filtrasyon, elektro-depozisyon, iyon değiştirici adsorpsiyon ve membran sistemleri atık suların arıtımında kullanılan geleneksel yöntemlerden bazılarıdır. Fakat bu metotlar bazı kalıcı organik kirleticilerin bozunmasında çok etkili olamamaktadır. Bunun yanında, bu yöntemlerin büyük ölçekli uygulamaları da pahalı ekipmanları gerektirdiğinden kullanımları sınırlıdır (Teh vd., 2011). Son zamanlarda böyle toksik ve kararlı kirleticilerin ortamdaki uzaklaştırılması için en çok kullanılan yöntem ise ileri oksidasyon yöntemi olan fotokatalitik bozundurma yöntemidir (Ahmet vd., 2014). Bu yöntem bir yarı iletkenin uyarılması sonucu iletkenlik bandına göç eden elektronların ve değerlik bandında oluşan boşlukların meydana getirdiği hidroksi ve süperoksit radikalleri ile gerçekleştirilen oksidasyon yöntemidir. En çok bilinenleri ise  $TiO_2$ ,  $ZnO$  ve  $ZrO_2$ 'dir. Bununla birlikte,  $ZnO$  yarı iletken bir metaloksittir. Geniş bant boşluğuna sahip olması, ucuz olması ve UV ışığını yüksek oranda absorplamasından dolayı, organik bileşiklerin bozunmasında önemli yere sahiptir (Li ve Haneda., 2003).  $ZnO$ 'nun katalitik aktivitesinin artırılmasında ise bazı metal iyonları ile doplama ya da kompozit halde sentezlenmesi uygulamaları vardır (Peralta-Videa vd., 2011). Kompozit oksitler iki enerji seviyeleri bulundurmaları açısından yük ayırmalarında önemli rol oynamaktadır (Li ve Cao, 2011). Bu yüzden kompozit metal oksitler bir uyarılmış elektron ve uyarılma sonrası oluşan boşluk (hole) arasında etkin bir inhibisyon sağladığından son zamanlarda fotokatalitik uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır (Mansournia vd., 2016). Bu çalışmada  $ZnO$  ve  $CuO$ 'dan oluşan kompozit bir materyal kimyasal çöktürme metodu ile hazırlanmıştır. Elde edilen kompozit malzemeler SEM, XRD ve BET analitik

teknikler ile karakterize edilmiştir. BET yüzey alanı analizleri ile yapısal özellikleri belirlenmiştir. Fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesinde 2,6-diklor fenol (2,6-DKF) kullanılmıştır

## 2. Materyal ve Yöntem

Bütün kimyasallar %99 saflıkta ve Sigma-Aldrich'den temin edildi. Yaklaşık 6,25 mmol bakır asetat ( $Cu(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ ) ve 6,65 mmol çinko asetat ( $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ ) 50 mL lik saf su içerisinde çözüldü. Bu karışım içerisine 1 ml tergitol (NP-40) eklenerek 45 °C de 30 dk. karıştırıldı. Elde edilen karışıma 0,1M %25'lik  $NH_3$  çözeltisi damla damla eklendi. Çöken hidroksit partikülleri 80 °C de bir etüvde kurutuldu ve 600 °C'de kalsine edildi. Saf  $ZnO$  ve  $CuO$  partikülleri ise aynı molar konsantrasyonlar kullanılarak sentezlendi (Sharma ve Ghose, 2014).



Kompozit  $ZnO/CuO$  partiküllerinin sentezlenmesine ait reaksiyonlar yukarıda verilmiştir.

Partiküllerin kristal yapısı XRD (Rigaku Dmax 350)  $Cu-K\alpha$  ışınımı ( $\lambda = 0,154056$  nm) ( $\lambda = 0,154056$  nm) ile şekil-boyut analizleri ise SEM (JEOL JSM-7600F) cihazı ile belirlendi. BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve boyutu ASAP2010 (Micromeritics Instrument Corporation, USA  $N_2$  adsorption at 77.35 K) cihazı kullanılarak belirlendi. Buna ek olarak 2,6-DKF'nin bozunma veriminin ve ürünlerinin belirlenmesinde UV-visible spektroskopisi (Shimadzu 1601 UV-Vis) ve yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi (Waters SYNAPT G1 MS) kullanıldı.

## 3. Bulgular ve Tartışma

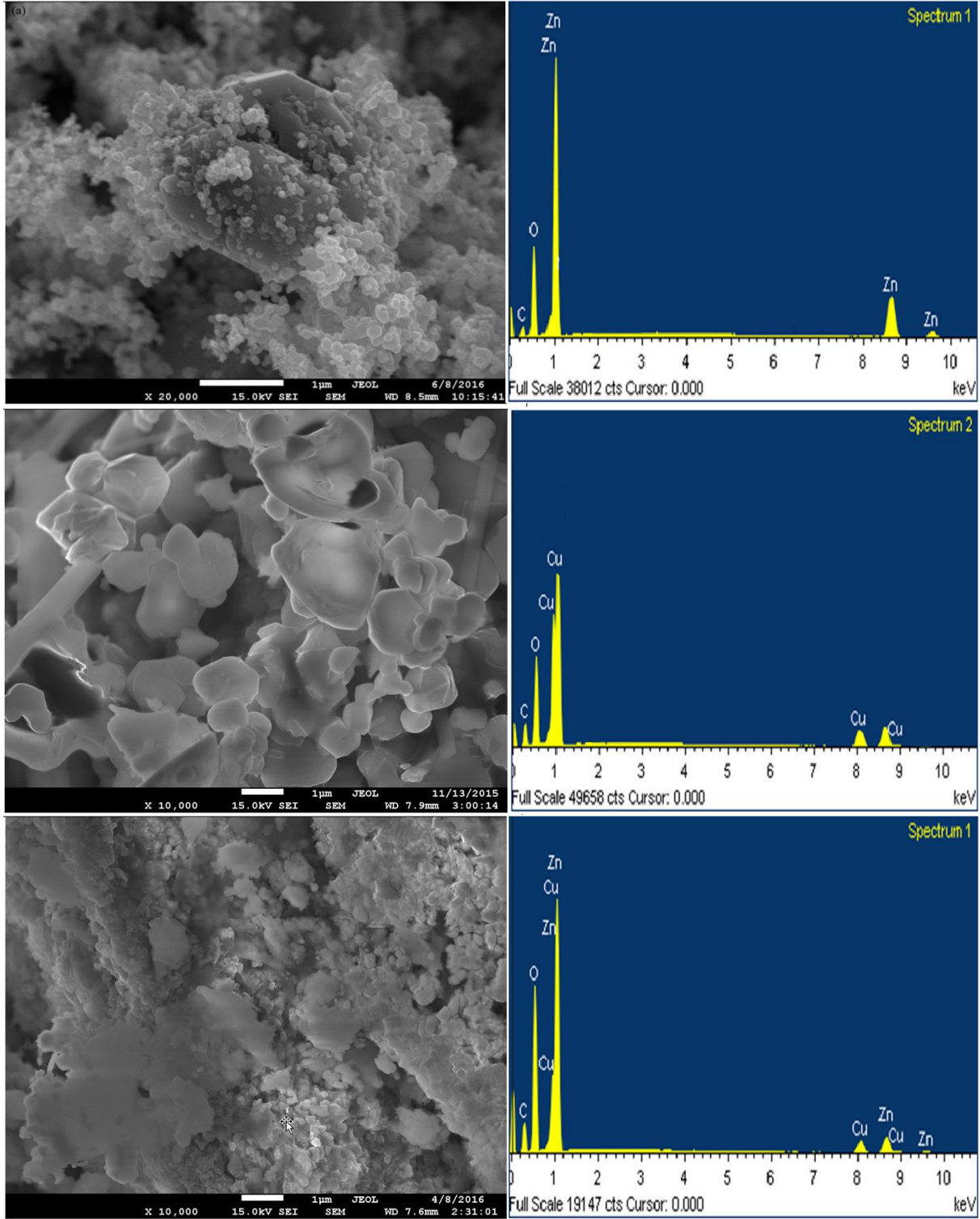
### 3.1. SEM Analizleri

Şekil 1 sentezlenen  $ZnO$ ,  $CuO$  ve  $ZnO/CuO$  materyallerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Buna göre saf  $ZnO$  ve  $CuO$  partikülleri küreselliğe yakın bir morfoloji göstermektedir. Kompozit haldeki partiküllerde ise biraz agregasyon olduğu görülmektedir. Partikül boyutu saf haldeki  $ZnO$  ve  $CuO$ 'ya göre bir miktar azalmıştır.  $ZnO$  partiküllerinin boyutu yaklaşık olarak 2-4  $\mu m$  aralığında  $CuO$  ise 0,1-1  $\mu m$  aralığındadır.  $ZnO/CuO$  partikülleri ise 0,5-1  $\mu m$

aralığındadır. ZnO/CuO partiküllerinin boyutlarının küçük olması yüzey enerjisinin artmasına ve agregasyon oluşmasına sebep olmuştur (Gnanaprakasam vd., 2015). EDS analizleri ise partiküllerin yapısında bulunan elementlerin doğruluğunu göstermektedir.

### 3.2. XRD Analizleri

Şekil 2, sentezlenen partiküllerin XRD analiz sonuçlarını göstermektedir. CuO'ya ait karakteristik  $2\theta=32,51^\circ - 35,56^\circ - 38,82^\circ - 48,75^\circ$  ve  $53,9^\circ$  değerleri CuO'nun tenorit fazına ait olduğunu göstermektedir (JPDS no 89-5898).



Şekil 1. ZnO, CuO, ve ZnO/CuO partiküllerine ait SEM görüntüleri

ZnO'ya ait karakteristik  $2\theta=31,66^\circ - 34,35^\circ - 36,09^\circ - 47,56^\circ$  ve  $56,45^\circ$  değerleri ZnO'nun Wurtzite fazına ait değerlerdir (JPDS No 36-1451) (Chow vd., 2013). Şekil 2 incelendiğinde CuO ve ZnO partikülleri keskin piklere sahiptir. Bu sonuç her iki materyalin de yüksek kristal yapısına sahip olduğunu gösterir (Meshram vd., 2011). ZnO/CuO partiküllerinin XRD spektrumu incelendiğinde, çoğunlukla ZnO'ya ait piklerin gözlemlendiği ve CuO'ya sadece 2 ana pikin ait olduğu görülmektedir (Şekil 2a). Bu sonuç ZnO partiküllerinin CuO üzerinde etkin bir şekilde dağılmış olmasından kaynaklanmaktadır (Ye vd., 2015).

Ayrıca, karşılaştırmalı olarak çizilen XRD grafiklerine göre, ZnO/CuO örneğindeki ZnO ve CuO'nun karakteristik 2 teta açılarında bir miktar kayma olduğu görülmektedir (Şekil 2b,c). Bu durum iki metal oksidin birbiri ile kombine olduğunu ve aralarında iç granüller (intragranular) bir lokasyonun bulunduğunu yani tanecikler arasındaki sınırların en zayıf olduğu bölgelerin varlığını göstermektedir (Satihkumar vd., 2001). Bu iç granüller lokasyon her iki metal oksit arasında katalitik aktiviteyi artırmada önemli rol oynamaktadır. Ayrıca ZnO/CuO partiküllerinin XRD spektrumu incelendiğinde bileşenlerin farklı yapısal fazlara ait spektrumları gözlenmemektedir. Bu sonuç yüksek verimde ZnO/CuO kompozit materyalinin sentezlendiğini göstermektedir.

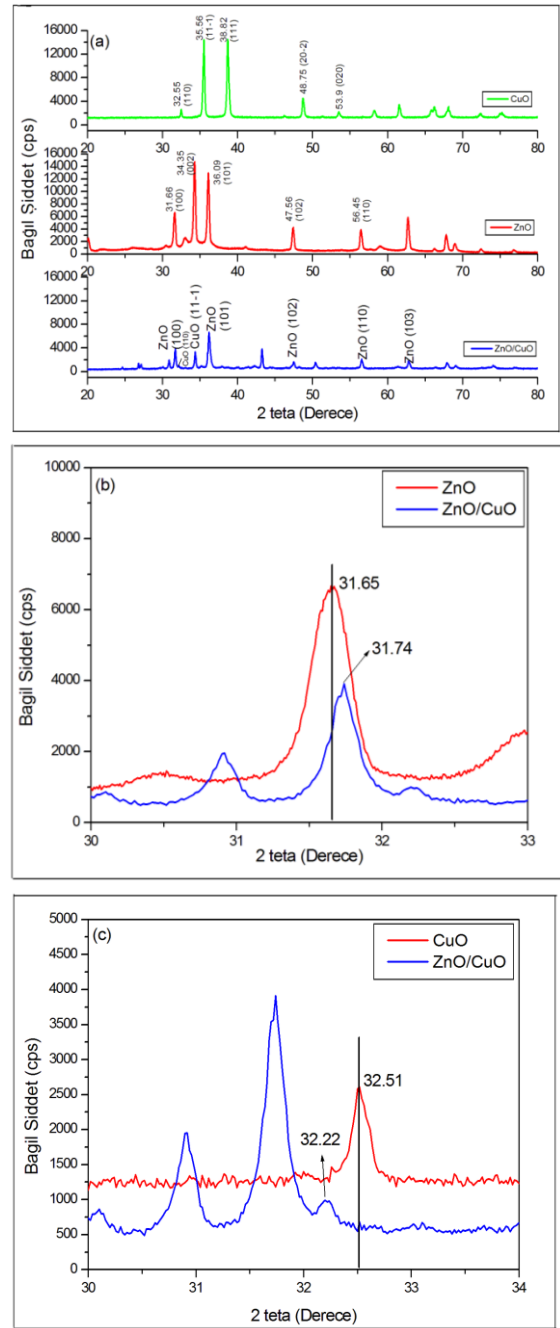
Sentezlenen partiküllerin kristal boyutu ve örgü parametreleri ile ilgili bulgular Tablo 1'de gösterilmiştir. Bu değerler ZnO ve CuO için daha baskın olan (002) ve (111) indisleri kullanılarak aşağıdaki formüller ile hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos\beta}{ac} \right)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Burada 1. eşitlik CuO için, 2. eşitlik ise ZnO için kristal örgü parametrelerini hesaplamakta kullanılan eşitliklerdir. ZnO, CuO ve ZnO/CuO partiküllerinin ortalama kristal boyutu en yüksek bağlı şiddete sahip pikler referans alınarak Debye-Scherrer formülü ile hesaplanmıştır. Bu formül aşağıda verilmiştir;

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$



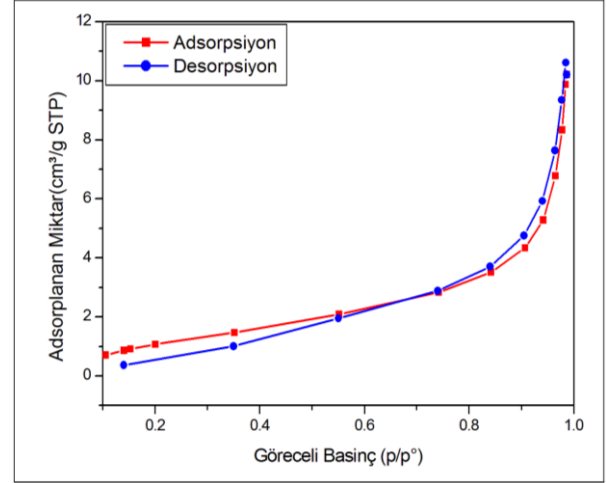
Şekil 2. (a) CuO, ZnO ve ZnO/CuO partiküllerine ait XRD spektrumları. (b) saf ZnO ile. (c) saf CuO ile, kompozit ZnO/CuO'nun XRD spektrumlarındaki kayma açıları.

Burada K, Debye Scherrer sabiti (0,89),  $\lambda$  enerjinin dalga boyu (0.154 nm),  $\beta'$  FWHM değeri ve  $\theta'$  ise Bragg açısıdır. Partiküllerin örgü parametreleri Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1 incelendiğinde ZnO ve CuO'ya ait örgü parametreleri değerlerinde bir miktar sapmalar görülmektedir. XRD spektrumlarında gözlemlenen pik genişlemeleri ise muhtemelen taneciklerin deformasyonundan ya da boyutlarının azalmasından kaynaklanmaktadır (Grain refinement) (Şekil 2b,c). Sentezlenen partiküllerin yapısal parametrelerine ait değerler Tablo 2'de

gösterilmiştir. Burada ZnO'nun 31,65 2θ açısı ile CuO'nun 32,51 2θ açısına ait bağıl şiddet kompozit formda iken azaldığı görülmektedir. Bu sonuç ZnO ve CuO partiküllerinin etkin bir kombinasyon oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Tablo 2'den görüldüğü gibi katalizörlerin 2θ açılarının artması ile bağıl şiddet azalmaktadır. Bunun olası sebebi, açının artması ile kırınım düzlemine dik olan elektron yoğunluğunun değişmesidir.

### 3.3. BET Analizi

Şekil 3, sentezlenen ZnO/CuO partiküllerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon grafiğidir. IUPAC'a göre grafik türünün tip IV izoterm ve histerizenin ise H3 olduğu görülmektedir. Bu bulgular ZnO/CuO partiküllerinin yüksek basınçta (0.6-1) mezo gözeneğe sahip olduğunu göstermektedir (Guo vd., 2016). Sentezlenen katalizörlerin yapısal özellikleri ise Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 3. ZnO/CuO partiküllerine ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

Tablo 1. Sentezlenen partiküllerin hesaplanan kristal örgü parametreleri ve kristal boyutu

| Katalizör | Kristal yapı parametreleri (ZnO)<br>( $a=b=0,326$ nm) ( $c=0,522$ nm)<br>(ICDD 36-1451) |          | Kristal yapı parametreleri (CuO)<br>$a=0,468$ nm, $b=0,342$ nm $c=0,513$<br>nm (ICDD 89-5898) |          |          | Kristal Boyutu (nm) | FWHM  |
|-----------|---|----------|---|----------|----------|---------------------|-------|
|           | $a$ (nm)  | $c$ (nm) | $a$ (nm)  | $b$ (nm) | $c$ (nm) |                     |       |
| ZnO       | 0.324   | 0.519    | -   | -        | -        | ~80nm               | 0.111 |
| CuO       | -   | -        | 0.471   | 0.344    | 0.517    | ~60nm               | 0.175 |
| ZnO/CuO   | 0.325   | 0.521    | 0.467   | 0.311    | 0.871    | ~35nm               | 0.310 |

Tablo 3. Katalizörlerin yapısal özellikleri ve korelasyon sabiti değerleri

| Katalizör | BET (m <sup>2</sup> /g) | Gözenek Boyutu (nm) | Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g) | $k \times 10^{-2}$ (1/min) | $R^2$ |
|-----------|-------------------------|---------------------|------------------------------------|----------------------------|-------|
| CuO       | 2.12                    | 8.125               | 0.0037                             | 0.59                       | 0.94  |
| ZnO       | 1.48                    | 7.782               | 0.0028                             | 0.69                       | 0.96  |
| ZnO/CuO   | 5.22                    | 11.68               | 0.0154                             | 1.24                       | 0.99  |

Tablo 3 incelendiğinde, kompozit ZnO/CuO partiküllerinin BET yüzey alanı ZnO ve CuO'dan daha yüksektir. Yüksek yüzey alanı etkili adsorpsiyonu gösterir ve bozunma veriminde artışa sebep olur. Gözenek boyutunun yüksek olması ise yüzeye adsorplanan moleküllerin bozunmaya uğradıktan sonra difüzyon direncinin düşük olmasını sağlar. Bu iki faktör etkili bir bozunmanın oluşmasında önemli rol oynamaktadır (Hadjltaief vd., 2016).

### 3.4. Fotokatalitik çalışmalar

Tüm fotokatalitik çalışmalar özel olarak dizayn edilmiş bir UV reaktörde yapılmıştır. Bunun için 0,1 g katalizör 10 mg L<sup>-1</sup>, 50 ml'lik 2,6-DKF çözeltisine eklenmiştir. 60 dk. karanlıkta adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin oluşması için karıştırılmıştır. Ardından UV ışığı altında her 30 dk. da bir 1 ml örnek alınıp spektrofotometrede 285 nm de absorbansı ölçülmüştür.

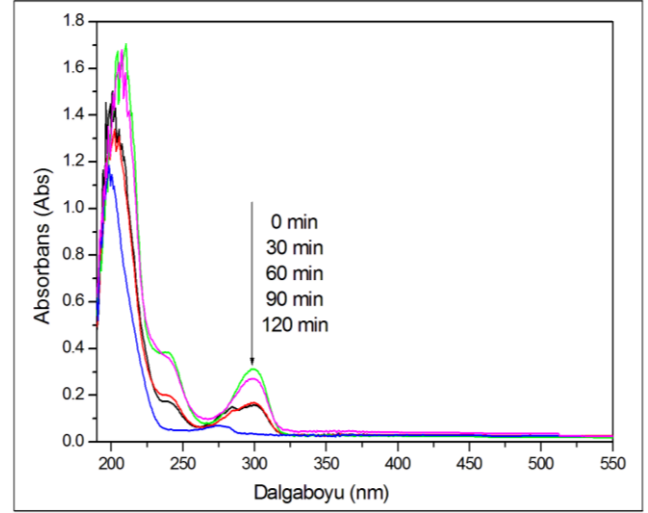
**Tablo 2.** Sentezlenen katalizörlerin yapısal özellikleri (XRD analizlerinden)

| Katalizör    | CuO                      |              |               |              |               | ZnO         |              |              |              |              | Kompozit ZnO/CuO |              |               |              |              |              |               |
|--------------|--------------------------|--------------|---------------|--------------|---------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
|              | 2θ açısı (hkl) indisleri | 32.51<br>110 | 35.56<br>11-1 | 38.82<br>111 | 48.75<br>20-2 | 53.9<br>020 | 31.65<br>100 | 34.35<br>002 | 36.09<br>101 | 47.56<br>102 | 56.45<br>102     | 31.74<br>100 | 36.018<br>101 | 47.65<br>102 | 56.54<br>110 | 32.22<br>110 | 35.27<br>11-1 |
| Bağlı Şiddet |                          | 2722.3       | 14570.9       | 14687.4      | 4965.5        | 2273.5      | 6584.3       | 14780.6      | 12997.4      | 4269.3       | 4066.9           | 4001.9       | 6793.74       | 1542.6       | 2090.69      | 977.3        | 3320.4        |

Çünkü 2,6-DKF 285 nm dalga boyunda en yüksek şiddette absorbanı vermiştir (Şekil 4). Bozunma yüzdesi aşağıdaki formüle göre belirlenmiştir.

$$\% \text{Degradasyon} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

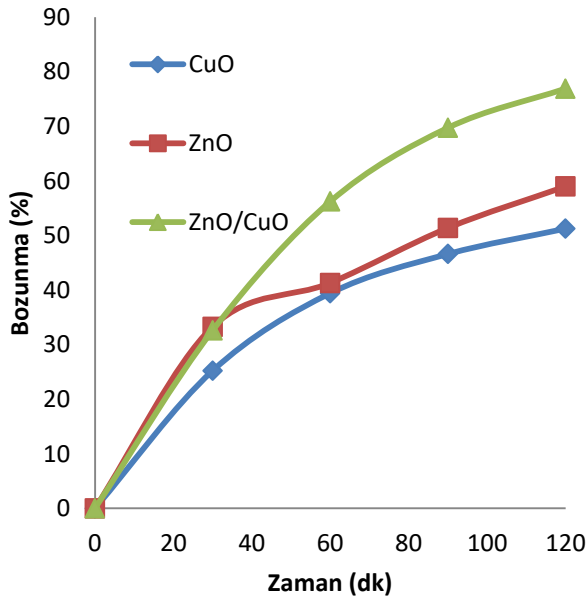
Burada  $C_0$ , başlangıç 2,6-DKF konsantrasyonu ve  $C$ , 30 dk. da bir elde edilen konsantrasyondur. Elde edilen bulgular Şekil 4,5 ve 6'da gösterilmektedir.

**Şekil 4.** 2,6-DKF'nin farklı bozunma zamanları sonrası elde edilen UV-Vis spektrumu

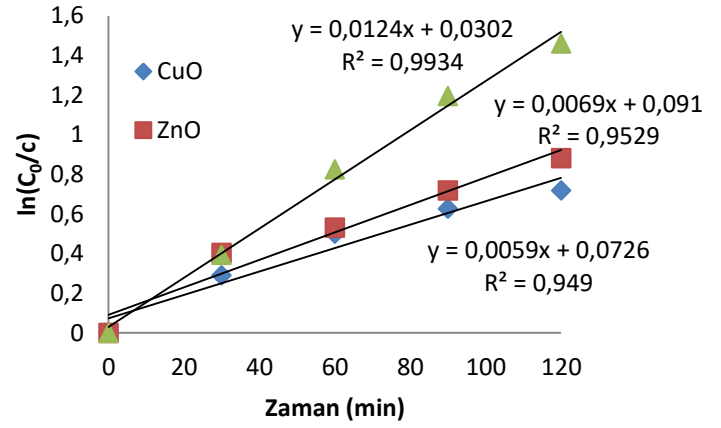
CuO düşük bir bant boşluğu enerjisine sahiptir. Bundan dolayı UV altında kolay aktive olmaktadır. Daha dar bant boşluğu enerjisine sahip olması uyarılma sonrası oluşan elektron-boşluk çiftinin daha hızla yeniden birleşmesini ortaya çıkarmaktadır (Soltani vd., 2016). Bundan dolayı, CuO için düşük bozunma verimi elde edilmiştir (Şekil 5). Kompozit ZnO/CuO partiküllerinin bozunma yüzdesi saf haldeki ZnO ve CuO'ya göre daha fazladır. Bu sonuç kompozit haldeki ZnO ve CuO'nun sinerjistik etkisine dayandırılmaktadır. Sherly vd., (2015) CuO'nun iletkenlik ve değerlik bandı sınır potansiyelini -4,96 eV ve 3,26 eV olarak, ZnO'nun ise -4,19 eV ve 0,99 eV olarak rapor etmişlerdir. Kompozit haldeki katalizörler bir UV ışık ile temas ettiğinde her iki metal oksitin de değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına uyarılır. Uyarılmış olan elektronlar CuO'nun iletkenlik bandından ZnO'nun iletkenlik bandına daha elektro pozitif olduğu için transfer olur (Sherly vd., 2015). Bu durum fotokatalitik reaksiyonda önemli rol oynayan elektron ve uyarılma sonrası oluşan boşluk ( $e^-/h^+$ ) çiftinin yeniden birleşmesini engeller. Değerlik bandındaki boşluklar hidroksi ( $OH^\bullet$ ) radikallerini



iletkenlik bandındaki elektronlar ise süperoksit ( $O_2^{\cdot-}$ ) radikallerini oluşturur. Bu iki oksidatif tür organik moleküllerin dekompozisyonunda önemli rol oynar. Buna ek olarak ZnO/CuO'nun yüksek yüzey alanına ve yüksek kristal yapısına sahip olması da etkin bir şekilde elektron ve uyarılma sonrası oluşan boşluk ( $e^-/h^+$ ) çiftinin yeniden birleşmesini azaltır. 2,6-DKF'nin fotokatalitik bozunmasında birinci dereceden kinetik izotermi  $\ln(C_0/C) = kt$ , formülü ile hesaplanmıştır. Burada  $C_0$  başlangıç 2,6-DKF konsantrasyonu ve  $C$  her 30 dk. için elde edilen konsantrasyon değeri,  $t$  zaman ve  $k$  ise hız sabitidir (Li ve Wang, 2010).  $\ln(C_0/C)$  değerinin zamana karşı elde edilen grafiğinde eğim hız sabitini vermektedir. Elde edilen doğrusal lineerlik her üç katalizörün de bozunma reaksiyonu sırasında birinci dereceden kinetik izoterme sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 6). Çok küçük sapmaların olması muhtemelen bozunma sonrasında ortamda meydana gelen ürünlerden (yan ürün, bozunma ürünleri) kaynaklanmaktadır (Ohtani, 2010). CuO, ZnO ve ZnO/CuO katalizörlerinin korelasyon sabiti değerleri sırayla 0,94 - 0,96 ve 0,99 olarak elde edilmiştir. Korelasyon sabiti değeri ne kadar büyükse bozunmanın o kadar verimli olduğu rapor edilmiştir (Xu vd., 2015). Katalizörlerin elde edilen hız sabitleri karşılaştırıldığında en yüksek değer ZnO/CuO katalizörüne ait olduğu görülmektedir. (Tablo 2). Yüksek hız sabiti yüksek bozunma veriminin olduğunu göstermektedir (Gnanaprakasam vd., 2015).



Şekil 5. 2,6-DKF'nin CuO, ZnO ve ZnO/CuO katalizörleri ile bozunması.

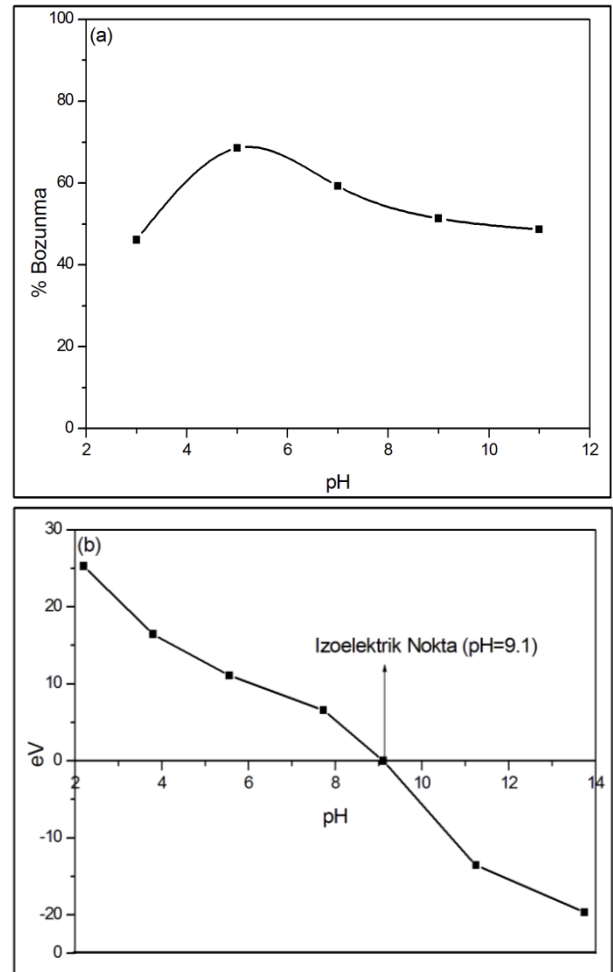


Şekil 6. CuO, ZnO ve ZnO/CuO partiküllerinin birinci dereceden kinetik izotermi

### 3.5. Optimizasyon Çalışmaları

#### 3.5.1. pH Etkisi

Şekil 7a 2,6-DKF'ün bozunmasında pH değerinin etkisini ve Şekil 7b ise ZnO/CuO katalizörünün izoelektrik pH grafiğini göstermektedir.

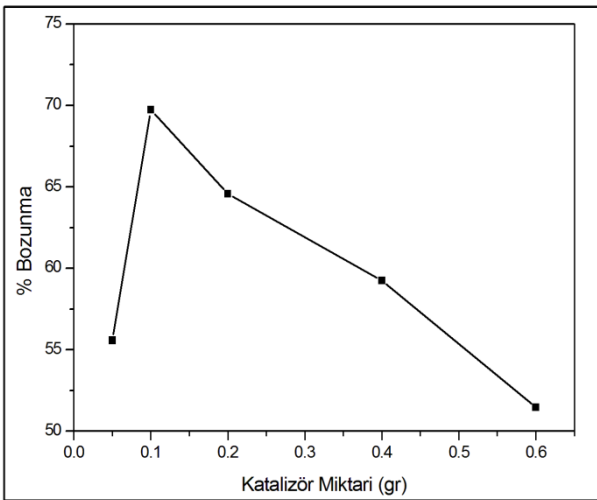


Şekil 7. (a) 2,6-DKF'ün bozunmasına pH'nın etkisi (b) ZnO/CuO katalizörünün izoelektrik noktası

Elde edilen bulgulara göre en fazla bozunma pH=5'de gözlemlenmiştir. ZnO/CuO katalizörünün izoelektrik pH değeri 9,1'dir. Bu değer altında katalizör yüzeyi pozitif üstünde ise negatif yüklüdür. Klorlu fenolik bileşikler genellikle düşük pH aralıklarında negatif ya da nötral yüklüdür (Kansal ve Chopra 2012). Bundan dolayı düşük pH değerinde katalizör ve 2,6-DKF arasındaki elektrostatik çekim yüksek bozunma veriminin oluşmasını sağlamaktadır (Şekil 7a). pH arttıkça nötral ve negatif yük yoğunluğu artmakta ve oluşan elektrostatik itmeler katalizör ve 2,6-DKF arasındaki adsorpsiyonu engellemektedir. Bu durum düşük bozunma veriminin oluşmasına sebep olmaktadır.

### 3.5.2. Katalizör Miktarı etkisi

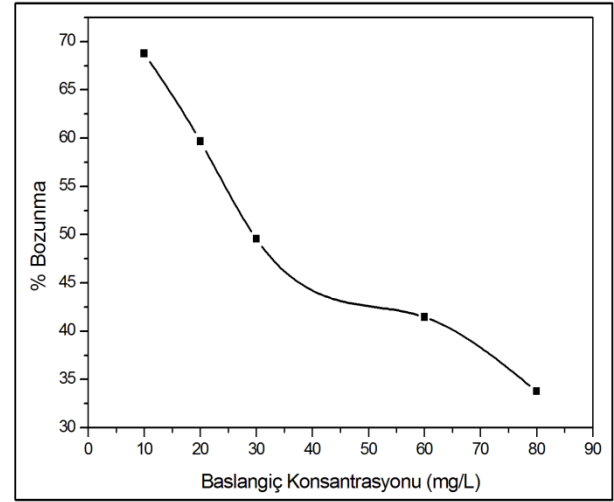
Verimli bir fotokatalitik bozunmanın gerçekleşmesi için en uygun katalizör miktarı katalitik reaksiyonda önemli rol oynamaktadır. Şekil 8 katalizör miktarının 2,6-DKF'ün bozunmasına olan etkisini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi en yüksek bozunma 0.1 g katalizör kullanıldığında elde edilmektedir. Katalizör miktarı artırıldığında bozunma verimi azalmaktadır (Şekil 8). Bunun sebebi yüksek katalizör konsantrasyonunda maddenin üzerine düşen ışık saçılmalarına sebep olmaktadır. Bundan dolayı yeterince sağlanamayan ışık şiddeti katalitik bozunmada önemli rol oynayan elektron ve boşlukların ( $e^-/h^+$ ) oluşmasını azaltmaktadır. Bu durum düşük bozunmanın elde edilmesini sağlamaktadır (Kanakaraju vd., 2015).



Şekil 8. 2,6-DKF'nin bozunmasına katalizör miktarının etkisi

### 3.5.3. 2,6-DKF'nin başlangıç konsantrasyonu etkisi

Katalizör miktarı ve pH'nın optimizasyonundan sonra 2,6-DKF'nin katalitik bozunması 10-60 mg/L arasındaki başlangıç konsantrasyonları hazırlanarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 9). Şekilden de görüldüğü gibi en yüksek bozunma 10 mg/L 2,6-DKF konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. 2,6-DKF konsantrasyonu arttıkça bozunma yüzdesi de azalmaktadır. Bu durum şöyle açıklanabilir. Yüksek kirletici konsantrasyonunda muhtemelen maddenin üzerine düşen ışık katalizör tarafından değil 2,6-DKF tarafından absorbe edilmektedir. Bu durumda katalizördeki elektronlar yeterince uyarılamamaktadır. Bu sonuç düşük bozunma yüzdesinin oluşumuna yol açmaktadır (Gan vd., 2013).

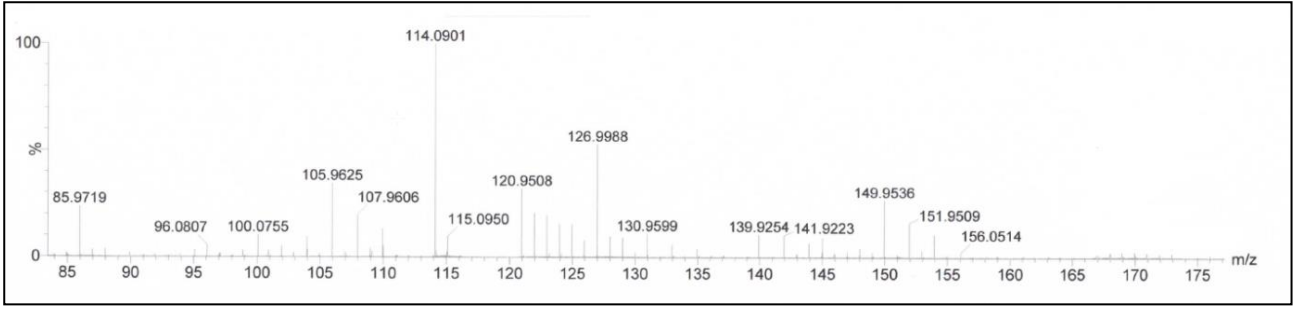


Şekil 9. 2,6-DKF'nin bozunmasına başlangıç konsantrasyonunun etkisi

### 3.6. HRMS analizi

Şekil 10, 2,6-DKF moleküllerinin 120 dakika sonundaki bozunma ürünlerine ait HRMS spektrumlarını göstermektedir. Spektrumda 85, 114, 105, 126, 149 m/z değerlerine ait ana pikler gözlemlenmektedir, 114,0901 değeri toksik olmayan maleik aside ait değerdir, 149,9536 değeri (M-OH) yapısını göstermektedir, 85,9719 değeri (M+H<sup>+</sup>-2Cl) yapısını göstermektedir, 126,9968 değeri ise (M-Cl) yapısını göstermektedir, 126,9988 ve 105,9625 değerleri ise açılmış olan benzen halkası yapısına aittir, Bu bulgular kompozit haldeki ZnO/CuO partiküllerinin son derece toksik olan 2,6-DKF'yi 120 dakika sonunda yeterince degrade ettiğini ve büyük oranda maleik aside yükseltgediğini göstermektedir.





Şekil 10. ZnO/CuO katalizörü ile 2,6-DKF'nin bozunmasında HRMS analizi (120 dk.)

#### 4. Sonuçlar

Kompozit ZnO/CuO partikülleri ile yapılan bu bozunma çalışmasında elde edilen bulgular son derece toksik olan klorlu fenolik bileşiklerin bozunmasında ZnO/CuO kompozit partiküllerinin önemli rol oynadığını göstermiştir. Elde edilen bulgular saf ZnO veya CuO'ya göre kompozit halin daha fotoaktif olduğunu ve bu aktivitenin her iki bileşen arasındaki sinerjistik etkiden kaynaklandığını göstermiştir. ZnO/CuO partikülünün gözenek dağılım grafiği bu materyalin mezo gözenek yapısına sahip olduğunu göstermiştir. HRMS analizinde elde edilen bulgular bozunma ürünlerinin birçoğunun maleik asit gibi toksik olmayan ürünlere dönüştüğünü göstermiştir. Ayrıca bu çalışmada elde edilen bulgular, kompozit ZnO/CuO materyalinin ileriye dönük çevresel uygulamalarda geniş bir yer tutacağını göstermiştir.

#### Teşekkür

Bu çalışma Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi bilimsel araştırma projeleri birimi 15/139 No'lu proje ile desteklenmiştir.

#### Kaynaklar

Ahmed, A.B., Jibril, B., Danwittayakul, S. ve Dutta, J., 2014. Microwave-enhanced degradation of phenol over Ni-loaded ZnO nanorods catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157, 456-465.

Chow, L., Lupana, O., Chai, G., Khallaf, H., Onoa, L.K., Cuenyaa, B.R., Tiginyanu, I.M., Ursakif, V.V., Sontea, V. ve Schultea, A., 2013. Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO one-dimensional structures for miniaturized sensor applications with faster response. *Sensu Actuators A*, 189, 399-408.

Gan, H., Zhang, G., ve Huang, H. 2013. Enhanced visible-light-driven photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* by  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CO}_3/\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  composites. *Journal of Hazardous Materials*, 250-251, 131-137.

Gnanaprakasam, A., Sivakumar V.M., Sivayogavalli, P.L. ve Thirumarimurugan, M., 2015. Characterization of  $\text{TiO}_2$  and ZnO nanoparticles and their applications in photocatalytic degradation of azodyes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121, 121-125.

Guo, Y., Gong, Z., Li, P., Zhang, W. ve Gao, B., 2016. Preparation, characterization and enhancement of the visible-light photocatalytic activity of  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Na-bentonite}$  composite. *Ceramics International*, 42, 8850-8855.

Hadjltaief, H.B., Zina, M.B., Galvez, M.E. ve Da Costa, P., 2016. Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO- $\text{TiO}_2$  catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 315, 25-33.

Kanakaraju, D., Motti, C. A., Glass, B. D. ve Oelgemöller, M., 2015.  $\text{TiO}_2$  photocatalysis of naproxen: Effect of the water matrix, anions and diclofenac on degradation rates. *Chemosphere*, 139, 579-588.

Kansal, S. K. ve Chopra, M., 2012. Photocatalytic degradation of 2, 6-Dichlorophenol in aqueous phase using titania as a photocatalyst. *Engineering*, 4, 416-426.

Li, B.J. ve Cao, H., 2011. ZnO@graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water, *Journal of Material Chemistry*, 21(10), 3346-3349.

- Li, B.X. ve Wang, Y. F. 2010. Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO–CuO nanocomposite. *Superlattices Microstructure*, 47, 615-623.
- Li, D. ve Haneda, H., 2003. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. *Chemosphere*, 51, 129-137.
- Mansournia, M. ve Rafizadeh, S., Hosseinpour-Mashkani, S.M., 2016. An ammonia vapor-based approach to ZnO nanostructures and their study as photocatalyst material. *Ceramics International*, 42, 907-916.
- Meshram, S., Limaye, R., Ghodke, S., Nigam, S., Sonawane, S. ve Chikate, R., 2011. Continuous flow photocatalytic reactor using ZnO–bentonite nanocomposite for degradation of phenol. *Chemical Engineering Journal*, 172, 1008-1015.
- Ohtani, B., 2010. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 11, 157-178.
- Peralta-Videa, J.R., Zhao, L., Lopez-Moreno, M.L., de la Rosa, G., Hong, J. ve Gardea-Torresdey, J.L., 2011. Nanomaterials and the environment: a review for the biennium 2008-2010. *Journal of Hazardous Material*, 186, 1-15.
- Sathishkumar, P., Sweena, R., Wu, J. J., ve Anandan, S., 2011. Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 171(1), 136-140.
- Seftel, E.M., Puscasu, M.C., Mertens, M., Cool, P. ve Carja, G., 2014. Assemblies of nanoparticles of CeO<sub>2</sub>–ZnTi-LDHs and their derived mixed oxides as novel photocatalytic systems for phenol degradation. *Applied Catalysis B Environmental*, 150-151, 157–166.
- Sharma, R. K., ve Ghose, R., 2014. Synthesis of nanocrystalline CuO–ZnO mixed metal oxide powder by a homogeneous precipitation method. *Ceramics International*, 40(7), 10919-10926.
- Sherly, E.D., Vijaya, J.J. ve Kennedy, L.J., 2015. Visible-light-induced photocatalytic performances of ZnO–CuO nanocomposites for degradation of 2,4-dichlorophenol. *Chinese Journal of Catalysis*, 36, 1263-1272.
- Soltani, R.D.C., Jorfi, S., Safari, M. ve Rajaei, M.S., 2016. Enhanced sonocatalysis of textile wastewater using bentonite-supported ZnO nanoparticles: Response surface methodological approach. *Journal of Environmental Management*, 179, 47-57.
- Teh, C. M., ve Mohamed, A. R. 2011. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: a review. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (5), 1648-1660.
- Tolosana-Moranchel, A., Anderson, J. A., Casas, J. A., Faraldos, M., ve Bahamonde, A., 2017. Defining the role of substituents on adsorption and photocatalytic degradation of phenolic compounds. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4612-4620.
- Xu, H., Zhang, D., Xu, A., Wu, F., ve Cao, R., 2015. Quantum sized zinc oxide immobilized on bentonite clay and degradation of C.I. acid red 35 in aqueous under ultraviolet light. *International Journal of Photoenergy*, 2015, 1-7.
- Ye, J., Li, X., Hong, J., Chen, J. ve Fan, Q., 2015. Photocatalytic degradation of phenol over ZnO nanosheets immobilized on montmorillonite. *Material Science in Semiconductor Processing*, 39, 17-22.